

BLACK PHOTOPOLYMERIZATION COMPOSITION FOR COLOR FILTER

Patent number: JP10253816
Publication date: 1998-09-25
Inventor: FUJIWARA HIDEYORI; YAMAUCHI YASUTSUGU;
SEKIGUCHI NAOTO
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
- international: G02B5/20; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028;
G03F7/033; C08F2/50
- european:
Application number: JP19970057500 19970312
Priority number(s): JP19970057500 19970312

Report a data error here

Abstract of JP10253816

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photopolymerization composition for a light shielding film which is excellent in sensitivity, resolution and developability and by which a black matrix having a high light shielding rate can be manufactured with high accuracy by containing a multifunctional thiol compound in a photopolymerization initiator system, and containing a black pigment in a color material. **SOLUTION:** A photopolymerization composition for a color filter contains a binder resin, a compound having at least a single ethylenic unsaturated double bond, a photopolymerization initiator system, a color material and a solvent. This photopolymerization initiator system contains a multifunctional thiol compound, and the color material contains a black pigment. An aliphatic multifunctional thiol compound is desirable as the multifunctional thiol compound. The black pigment is contained by 20 to 80wt.% to the whole solid quantity of the photopolymerization composition. The photopolymerization initiator system also contains at least one kind of compound selected from a biimidazole compound, a titanocene compound, a triazine compound and an oxadiazole compound or sensitizing pigment containing this compound and an amino group.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-253816

(43)公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20 1 0 1
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004 5 0 5
7/027	5 0 2	7/027 5 0 2
7/028		7/028
7/033		7/033

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-57500

(22)出願日 平成9年(1997) 3月12日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 藤原 英資

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 山内 康嗣

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 関口 直人

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 カラーフィルター用黒色光重合性組成物

(57)【要約】

【課題】 感度、現像性、解像性、保存安定性に優れ、高精度で遮光性の高いブラックマトリクス形成に適したカラーフィルター用光重合性組成物を提供し、ひいては、高精度で色滲みのないカラーフィルターを提供する。

【解決手段】 バインダ樹脂、エチレン性不飽和結合二重結合を少なくとも1個有する化合物、光重合開始剤系、色材料及び溶剤を含有するカラーフィルター用光重合性組成物であって、該光重合開始剤系が多官能チオール化合物を含有し、該色材料が黒色顔料を含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) バインダ樹脂、(b) エチレン性不飽和二重結合を少なくとも 1 個有する化合物、(c) 光重合開始剤系、(d) 色材料及び (e) 溶剤を含有するカラーフィルター用光重合性組成物において、該光重合開始剤系が多官能チオール化合物を含有し、色材料が黒色顔料を含有することを特徴とするカラーフィルター用黒色光重合性組成物。

【請求項 2】 多官能チオール化合物が脂肪族多官能チオール化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のカラーフィルター用黒色光重合性組成物。

【請求項 3】 黒色顔料を光重合性組成物の全固形分に対して 20～80 重量%含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のカラーフィルター用黒色光重合性組成物。

【請求項 4】 光重合開始剤系が、更に (II) ビイミダゾール化合物、チタノセン化合物、トリアジン化合物及びオキサジアゾール化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物、又は該化合物と (III) アミノ基含有増感色素を含有する請求項 1～3 のいずれかに記載のカラーフィルター用黒色光重合性組成物。

【請求項 5】 バインダ樹脂が側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する有機高分子物質であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のカラーフィルター用黒色光重合性組成物。

【請求項 6】 バインダ樹脂がエチレン性不飽和二重結合とカルボキシル基とヒドロキシル基を有する共重合体である請求項 1～5 のいずれかに記載のカラーフィルター用黒色光重合性組成物。

【請求項 7】 バインダ樹脂がエチレン性不飽和二重結合とカルボキシル基とヒドロキシル基を有するスチレン系共重合体、又はアクリル系共重合体である請求項 1～6 のいずれかに記載のカラーフィルター用黒色光重合性組成物。

【請求項 8】 黒色顔料がカーボンブラックである請求項 1～7 のいずれかに記載のカラーフィルター用黒色光重合性組成物。

【請求項 9】 酸素存在下、超高圧水銀灯による露光量が 200 mJ/cm^2 以下で画像形成可能な請求項 1～8 のいずれかに記載のカラーフィルター用黒色光重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカラーテレビ、液晶表示素子、固体撮像素子、カメラ等に使用される光学的カラーフィルターの製造で使用するカラーフィルター用黒色光重合性組成物に係り、詳しくは、高感度で現像性に優れるため高精度で高遮光率のブラックマトリクスを有するカラーフィルターを形成可能なカラーフィルター用黒色光重合性組成物（ブラックマトリクス用光重合

性組成物）に関する。

【0002】

【従来の技術】カラーフィルターは、通常、ガラス、プラスチックシート等の透明基板の表面に黒色のマトリクスを形成し、続いて、赤、緑、青等の 3 種以上の異なる色相の、5～200 μm 幅のストライプ状又はモザイク状等の色パターンを数 μm の精度で形成することにより製造されている。カラーフィルターの代表的な製造方法としては、染色法、印刷法、顔料分散法、電着法等がある。これらのうち、特に、色材料を含有する光重合性組成物を、透明基板上に塗布し、画像露光、現像、必要により硬化を繰り返すことでカラーフィルター画像を形成する顔料分散法は、カラーフィルター画素の位置、膜厚等の精度が高く、耐光性・耐熱性等の耐久性に優れ、ピンホール等の欠陥が少ないため、広く採用されている。

【0003】さらに、赤、緑、青の色パターンの間には通常コントラスト向上のため格子状の遮光性のブラックマトリクスを配置するのが一般的である。従来、ブラックマトリクスには、クロム等の金属膜を使用する方法や遮光性の顔料、染料を分散させた感光性樹脂を使用する方法などが知られている。クロム等の金属膜を使用する方法においては、透明基板上にクロム等の金属を蒸着しフォトリソ工程を経てクロム層をエッチング処理することによって形成するため、高コストとなる。また、エッチング処理の廃液などによる環境問題が生じる等の問題がある。このため、遮光性の顔料、染料を分散させた感光性樹脂を使用する方法が着目されている。

【0004】しかし、遮光性の顔料、染料を分散させた感光性樹脂を使用する方法（樹脂ブラックマトリクス）において、クロム等の金属膜によるブラックマトリクスと同等の遮光性（光学濃度）を発現させるためには、遮光性顔料、染料の含有量を多くするか、あるいは、膜厚を厚くする必要がある。膜厚を厚くする方法においては、その結果（1）ブラックマトリクス形成後、RGB 色画素を形成するとブラックマトリクス上で色画素の突起を生じるため平坦性が損なわれ、液晶の配向に乱れを発生させる、（2）カラーフィルター上に設ける透明電極であるITO膜の断線が発生する、等の問題が発生する。また、遮光性顔料、染料の含有量を多くする方法においては、感度低下、現像性、解像性が悪化する問題があった。

【0005】顔料分散法カラーフィルター用黒色光重合性組成物は、遮光性を向上させる目的で、黒色顔料の量が 30～60%で、0.5～3 μm 程度の膜厚が必要と言われている。この色材料の高濃度により露光時の光が遮光され、感度及び／又は現像性が低下し、さらには、ホトリソグラフィーによって得られるカラーフィルターの精度が低下する問題がある。

【0006】色材料の高濃度化による感度及び／又は現

像性、精度の低下を改善する目的で顔料分散法に用いられる光重合開始剤系が種々検討されている。それらの例としては、トリアジン系化合物又はトリアジン系化合物及びイミダゾール系化合物を併用するもの（特開平 6-201913 号公報）、ミヒラーズケトンとイミダゾール系化合物とを併用するもの（特開平 5-173320 号公報）、或いは「ファインケミカル」1991 年 3 月 1 日号 Vol. 20, No. 4, P. 16~26 に記載のジアルキルアセトフェノン系、ベンジルジアルキルケタール系、ベンゾイン系、ベンゾインアルキルエーテル系、チオモサントン誘導体等が、カラーフィルター用に使用されている（特開平 4-190362 号公報、特開平 5-303012 号公報、特開平 6-35188 号公報等）。一方、光重合性組成物の高感度化に関し、イミダゾール系化合物にさらに 2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール等の芳香族メルカプト化合物を加えることがなされている（特開昭 59-56403 号公報）。

【0007】しかしながら、これらの化合物を用いることにより、赤、緑或いは青用光重合組成物においてはかなり満足いく感度が得られているが、特に、黒色顔料、染料を高濃度に含有するカラーフィルター用黒色光重合組成物（ブラックマトリクス用光重合性組成物）においては露光時の遮光性による感度低下が顕著でありまだ感度が不十分であり、露光時間が長くなり生産性が低いという欠点があった。又、黒色顔料を含有する組成物では、解像性、現像ラチチュード（マスクパターンを再現できる許容現像時間を示す）、得られるブラックマトリクスの表面状態の点で必ずしも満足のいくものではなかった。

【0008】また、カラーフィルター用光重合性組成物の現像性を改良し先鋭なパターンエッジ部を得るため多官能チオール化合物を用いることも知られている（特開平 5-281734）。この場合は、-SH 基をラジカル的またはイオンの炭素-炭素不飽和結合に anti-Markownikoff 付加させ、結合成分を多官能チオールで架橋させている。即ち、架橋剤として使用しているためその使用量は、20 重量%とかなり多量に使用されている。この場合、チオール化合物を多量に含むため臭気の問題があり、又、解像性の点でも問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題点を解決し、高感度で現像性、解像性、パターン形状に優れ、遮光性の黒色顔料を高濃度に含有するカラーフィルター用黒色光重合性組成物（ブラックマトリクス用光重合性組成物）、該カラーフィルター用黒色光重合性組成物により得られる高精度なブラックマトリクスを有するカラーフィルターを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項 1 のカラーフィルター用黒色光重合性組成物は、バインダ樹脂、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも 1 個有する化合物、光重合開始剤系、色材料及び溶剤を含有するカラーフィルター用光重合性組成物において、該光重合開始剤系が多官能チオール化合物を含有し、色材料が黒色顔料を含有することを特徴とする。請求項 2 のカラーフィルター用黒色光重合性組成物は、請求項 1 に記載の組成物において、多官能チオール化合物が脂肪族多官能チオール化合物であることを特徴とする。

【0011】請求項 3 のカラーフィルター用黒色光重合性組成物は、請求項 1 又 2 に記載の組成物において、黒色顔料を光重合性組成物の全固形分に対して 20~80 重量%含有することを特徴とする。請求項 4 のカラーフィルター用黒色光重合性組成物は、請求項 1~3 のいずれかにより記載の組成物において、光重合開始剤系が更に (I) イミダゾール化合物、チタノセン化合物、トリアジン化合物及びオキサジアゾール化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物、又は該化合物と (II) アミノ基含有増感色素を含有することを特徴とする。

【0012】請求項 5 のカラーフィルター用黒色光重合性組成物は、請求項 1~4 のいずれかにより記載の組成物において、バインダ樹脂が側鎖にエチレン性不飽和二重結合を含有する有機高分子物質であることを特徴とする。請求項 6 のカラーフィルター用黒色光重合性組成物は、請求項 1~5 のいずれかにより記載の組成物において、バインダ樹脂がエチレン性不飽和二重結合とカルボキシル基とヒドロキシル基を有する共重合体であることを特徴とする。

【0013】請求項 7 のカラーフィルター用黒色光重合性組成物は、請求項 1~6 のいずれかにより記載の組成物において、バインダ樹脂がエチレン性不飽和二重結合とカルボキシル基とヒドロキシル基を有するスチレン系共重合体、又はアクリル系共重合体であることを特徴とする。請求項 8 のカラーフィルター用黒色光重合性組成物は、請求項 1~7 のいずれかにより記載の組成物において、色材料がカーボンブラックであることを特徴とする。請求項 9 のカラーフィルター用黒色光重合性組成物は、酸素存在下、超高压水銀灯により 200 mJ/cm^2 以下の露光において画像形成可能であることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

（バインダ樹脂）本発明のカラーフィルター用黒色光重合性組成物は、相溶性、皮膜形成性、現像性、接着性を向上させる結合剤としての機能を奏する材料として、バインダ樹脂を含有している。特に本発明においては、光線遮光材料であるブラックマトリクスを高感度かつ高精度の画像形成を行い、形成されたマトリクスの皮膜強度を向上させるため、特にバインダ樹脂としての有機高分子物質としては、側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有

する有機高分子物質が挙げられる。中でも、エチレン性不飽和二重結合とカルボキシル基とヒドロキシル基を有する共重合体が好ましく用いられる。この共重合体は上記官能基を有する単量体を共重合する、及び／又はスチレン系共重合体、アクリル系共重合体等の高分子に種々の反応を用い上記機能性官能基を導入することにより得られる。特に、エチレン性不飽和二重結合とカルボキシル基とヒドロキシル基を有するスチレン系共重合体又はアクリル系共重合体が好ましい。

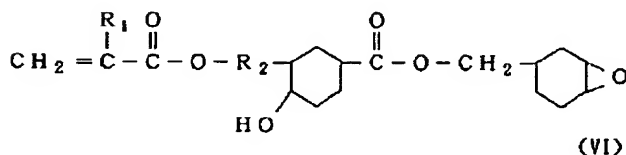
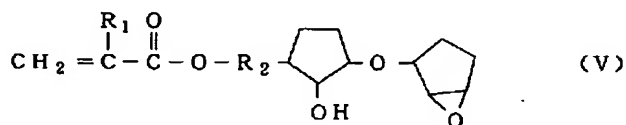
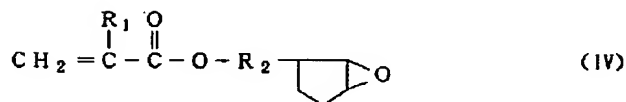
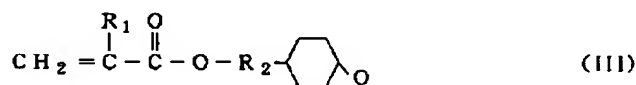
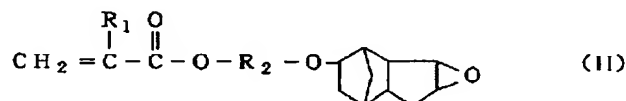
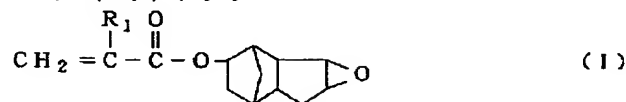
【0015】上記の側鎖にエチレン性不飽和二重結合を少なくとも一個有する有機高分子物質の具体例としては、スチレン、 α -メチルースチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和基含有カルボン酸；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、メトキシフェニル（メタ）アクリレ

ートベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のエステル；アクリロニトリル；酢酸ビニル、パーサチック酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ピバリン酸ビニル等の酸ビニル等の共重合体に通常の高分子反応等により側鎖にエチレン性二重結合を導入することによって得られる。

【0016】本発明に使用する側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する有機高分子物質において側鎖にエチレン性不飽和二重結合を導入する方法は、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、イミド結合、ウレタン結合等の有機結合によって導入することができる。導入反応の一例としては、前記有機高分子共重合体の、カルボン酸基及び／またはヒドロキシル基の一部又は全部を、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジリエーテル、下記構造の脂環式エポキシ基含有不飽和化合物、等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物と反応させて導入することもできる。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは「アクリル又はメタクリル」を示す。「（メタ）アクリレート」についても同様である。

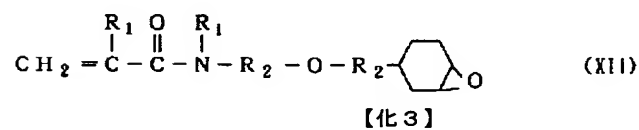
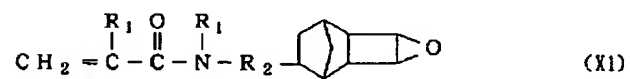
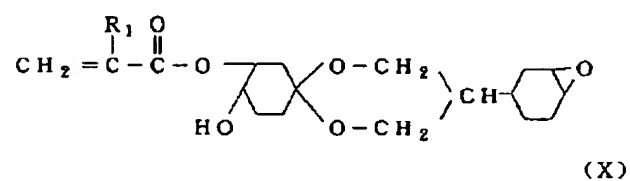
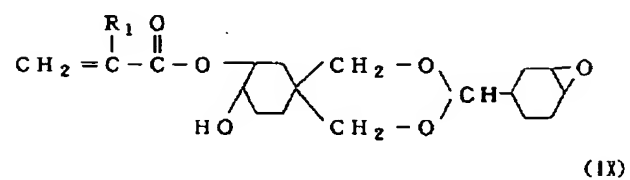
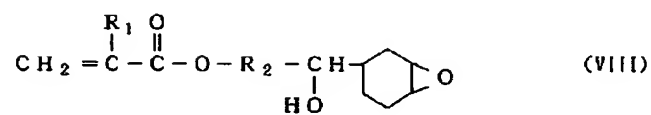
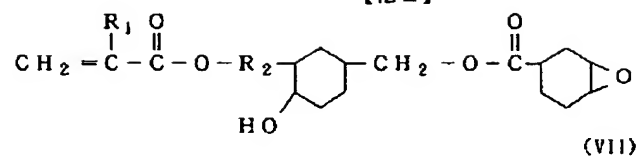
【0017】

【化1】



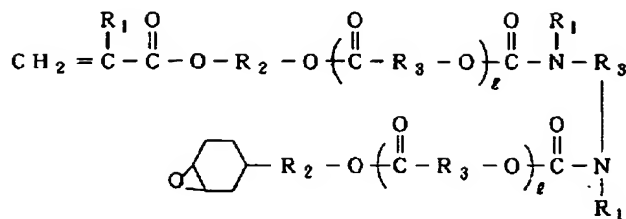
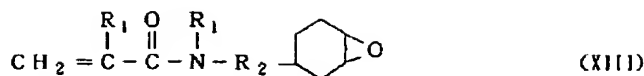
【0018】

【化2】

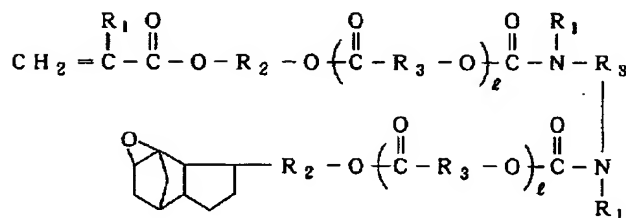


【化3】

【0019】



(XIV)

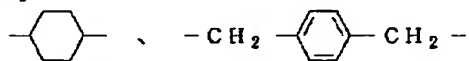


(XV)

【0020】〔各一般式中、R₁ は水素原子又はメチル基を示す。R₂ は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を示す。R₃ は炭素数1～10の2価の炭化水素基を示す。ℓは0～10の整数を示す。〕等を挙げることができる。上記において、R₂ によって示される炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基としては、直鎖又は分枝状のアルキレン基例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン等を挙げることができる。また、R₃ によって示される炭素数1～10の2価の炭化水素基としては、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ポリメチレン、フェニレン、

【0021】

【化4】



【0022】基等を挙げることができる。本発明において、特に好ましい有機高分子物質としては、基板への接着性を高める目的で、スチレン、α-メチルスチレン、ベンジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、メトキシフェニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリルスルホアミド等のフェニル基を有する共重合モノマーを10～90モル%、好ましくは20～80モル%、より好ましくは30～70モル%の割合で含有し、その他（メタ）アクリル酸を2～50重量%、好ましくは5～50重量%の割合で含有する共重合体に対し2～50モル%、好ましくは5～40モル%のエポキシ基含有不飽和化合物が付加された反応物が望ましい。

【0023】このような有機高分子物質の分子量としては、重量平均分子量（Mw）で1,000～1000,000、好ましくは2,000～300,000、より好ましくは3,000～100,000の範囲である。

有機高分子物質のMwがこの範囲より著しく低いと、現像時に画線部分の膜ベリが生じ、逆に有機高分子物質のMwが著しく高いと現像時に非画線部の抜け性不良を生じる。さらにレジストとしての性能及びカラーフィルターとしての性能を向上させる目的で他の有機・無機高分子を加えても良い。これらの有機・無機高分子としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール、エピクロロヒドリンとビスフェノールAとのポリエーテル及び共重合ポリエーテル、ポリビニルアルキルエーテル、可溶性ナイロン等のポリアミド、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリエチレンアジペート、ポリテトラエチレンアジペート、ポリエチレンフマレート等のポリエステル、アセチルセルロース及びポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等が挙げられる。

【0024】（エチレン性不飽和重結合を少なくとも1個有する化合物）エチレン性不飽和重結合を少なくとも1個有する化合物（以下「エチレン性化合物」と称す。）は、後述する光重合開始剤系から発生するラジカルにより重合反応が誘起される化合物である。エチレン性化合物としては、単量体又は、側鎖もしくは主鎖にエ

チレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーのいずれでも良い。なお、本発明における単量体の意味するところは、所謂高分子物質に相対する概念であり、従って、狭義の単量体以外に二量体、三量体、オリゴマーをも包含するものである。

【0025】エチレン性化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸、脂肪族（ポリ）ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸と脂肪族ポリヒドロキシ化合物により得られるエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物のエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物と不飽和カルボン酸とのエステル化反応、脂肪族ポリヒドロキシ化合物のエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物と不飽和カルボン酸とのエステル化反応、カプロラクトン変性多価アルコールと不飽和カルボン酸とのエステル、多価アルコールと多価イソシアナートと不飽和カルボン酸との反応物、スチリル末端化合物、含リン酸不飽和化合物、ポリエポキシと不飽和カルボン酸との付加物等が挙げられる。

【0026】これらのうち、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては具体的には、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロトネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。

【0027】芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物では無いが代表的な具体例としては、アクリル酸、フタル酸及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸及びジエチレングリコールの縮合物、

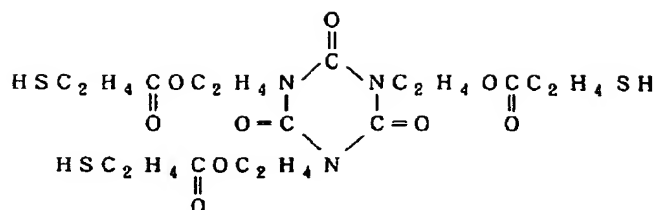
メタクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等が挙げられる。

【0028】その他本発明に用いられるエチレン性化合物の例としては、エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物なども有用である。なお、前記した主鎖にエチレン性不飽和結合を有するオリゴマーとしては、例えば、不飽和二価カルボン酸とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエステル、不飽和二価カルボン酸とジアミンとの重縮合反応により得られるポリアミド等がある。また、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するオリゴマーとしては、側鎖に不飽和結合を持つ二価カルボン酸、例えばイタコン酸、プロピリデンコハク酸、エチリデンマロン酸等とジヒドロキシ又はジアミン化合物との縮合重合体がある。また、側鎖にヒドロキシ基やハロゲン化メチル基の如き反応活性を有する官能基をもつ重合体、例えばポリビニルアルコール、ポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）、ポリエピクロールヒドリン等とアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸との高分子反応により得られるポリマーも好適に使用し得る。

【0029】（光重合開始剤系）本発明の光重合開始剤系は、感度向上、現像性向上、画像特性向上のために特に（1）多官能チオール化合物を含有する。本発明に使用される多官能チオール化合物は、1分子中にチオール基を2個以上有する化合物であり、特に脂肪族基にチオール基を複数有する脂肪族多官能チオール化合物が好ましい。目的とするカラーフィルタの性能を損なわない範囲で可能であれば分子量が大きく蒸気圧の低いチオール化合物が好ましい。本発明に使用される脂肪族多官能チオール化合物の例としては、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1,4-ジメチルメルカプトベンゼン、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリスヒドロキシエチルトリスチオプロピオネート、下記構造式の化合物

【0030】

【化5】



【0031】及び、これらの他多価ヒドロキシ化合物のチオグリコレート、チオプロピオネート等である。光重合開始剤系は、多官能チオール化合物を用いることによって、解像性等の画像特性、現像時の表面劣化等を損なうことなく感度を大幅に向上させることができる。特に、色材料として本発明の主眼とする黒色顔料、とりわけカーボンブラックを多量に含有し、光の透過性が大幅に制限されたカラーフィルタ用黒色光重合性の組成物において、メカニズムの詳細は不明であるが解像度等の画像形成性、現像時の表面劣化等を損なうことなく顕著な感度向上を発揮できる。通常、光硬化性レジストにおいては、光の照射された部分のみ重合反応が進み、未照射の部分は重合反応が進まないことを利用して画像を形成する。しかし、本発明のように遮光性顔料（カーボンブラックなど）を多量に含む系においては、光照射された部分においても、その光照射された面から膜厚に比例し光透過量は減少し（Lambert-Beerの法則）、裏面への光透過量は、表面の1%～0.01%となり、裏面においてはほとんど重合反応が誘起されていないと思われる。しかしながら、本発明の多官能チオール化合物を組み合わせた光重合開始剤系を用いた場合、光重合反応が基板との界面であるレジスト膜裏面まで進行し硬化膜を形成しレジストと基板との密着性を向上させるとともに、酸素による表面重合阻害を抑制できるため、現像時の表面劣化を起こすことなく高感度と優れた画像形成性を達成できたものと思われる。光重合性化合物の全固形物に対する多官能チオール化合物の割合は、通常、0.01～7重量%、好ましくは0.1～6、更に好ましくは0.5～5重量%である。含有量が多すぎると上記現象がより多く進行するため細線の形成が不可能となるため好ましくなく、又、少なすぎると感度が不十分となり好ましくない。

【0032】尚、本発明の光重合開始剤系は更にビイミダゾール化合物、チタノセン化合物、トリアジン化合物及びオキサジアゾール化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物、又は該化合物と（II）アミノ基含有増感色素を組み合わせるのが上記性能の点でより好ましい。多官能チオール化合物に組み合わせるビイミダゾール化合物の具体例としては、2, 2'-ビス（o-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラ（p-カルボエトキシフェニル）ビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラ（p-プロモフェ

ニル）ビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラ（o, p-ジクロロフェニル）ビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-プロモフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o, p-ジクロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラ（m-メトキシフェニル）ビイミダゾール、2, 2'-ビス（o, o'-ジクロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-ニトロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-メチルフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等を挙げることができる。

【0033】チタノセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-10602号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-291号公報、特開平3-12403号公報、特開平3-20293号公報、特開平3-27393号公報、特開平3-52050号公報、特開平4-221958号公報、特開平4-219756号公報、特開平3-27393号公報等に記載されるチタノセン化合物が使用可能であり、具体的には、ジシクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロ-3-（ビル-1-イル）-フェニ-1-イル等を挙げることができる。

【0034】トリアジン化合物の例としては、ハロメチル基を有するトリアジン化合物が好適に用いられる。そ

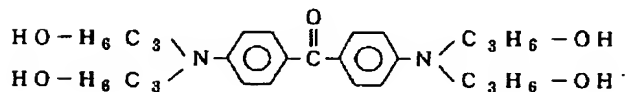
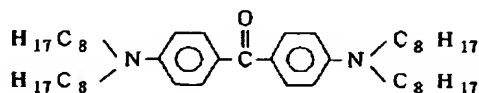
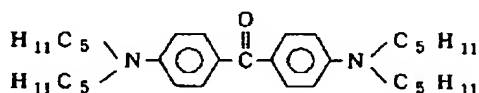
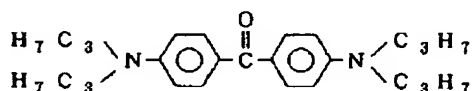
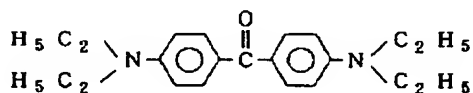
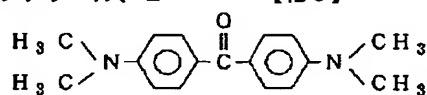
これらの例としては、6-フェニル-2, 4-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、6-(p-メトキシフェニル)-2, 4-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、6-[p-(N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノ)フェニル]-2, 4-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、6-(p-スチリルフェニル)-2, 4-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、6-p-クロロフェニル-2, 4-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、6-(p-メチルチオフェニル)-2, 4-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどである。

【0035】オキサジアゾール化合物の例としては、ハロメチル基を有するオキサジアゾール化合物が好適に用いられる。それらの例としては、2-フェニル-5-トリクロロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-

(p-メチルフェニル)-5-トリクロロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(p-メトキシフェニル)-5-トリクロロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-スチリル-5-トリクロロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(p-メトキシスチリル)-5-トリクロロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(p-ブトキシスチリル)-5-トリクロロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾールなどである。アミノ基含有増感色素としては例えば、特開平6-19240号公報、特開平6-19249号公報等に記載のジアルキルアミノフェニル基が挙げられ、具体的には、ジアルキルアミノフェニル基を有する化合物としては下記構造式で表される化合物、

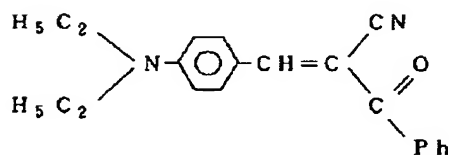
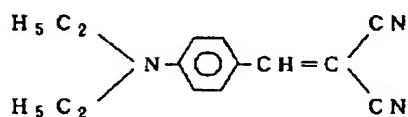
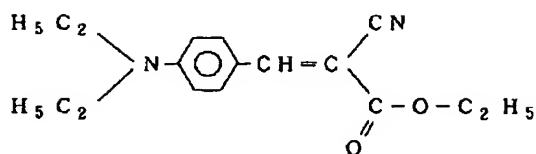
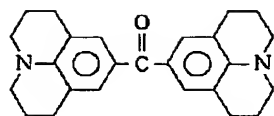
【0036】

【化6】



【0037】

【化7】



【0038】 p -ジエチルアミノ安息香酸エチル、ミヒラズケトン等の化合物や、 p -ジエチルアミノベンズカルバルデヒド、7-ジユロリジルカルバルデヒド等のジアルキルアミノフェニルカルバルデヒド等が挙げられる。これらのうち、ジアルキルアミノフェニル基を有する化合物がより高感度であり好ましい。

【0039】(色材料) 本発明では、色材料として黒色顔料を含有する。黒色顔料としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック等の無機黒色顔料がある。また、赤、青、緑、紫、黄、シアン、マゼンタ色の有機顔料を混合し疑似黒色顔料とし用いること、あるいは、前記無機黒色顔料と混合して用いることもできる。これらの中で、特にカーボンブラックが遮光率、画像特性の観点から好ましい。カーボンブラックの例としては、以下のようなカーボンブラックが挙げられる。

三菱化学社製：MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、MA230、#52、#50、#47、#45、#2700、#2650、#2200、#1000、#990、#900等

【0040】デグサ社製：Printex95、Printex90、Printex85、Printex75、Printex55、Printex45、Printex40、Printex30、Printex3、PrintexA、PrintexG、Speci

alBlack550、SpecialBlack350、SpecialBlack250、SpecialBlack100等

キャボット社製：Monarch460、Monarch430、Monarch280、Monarch120、Monarch800、Monarch4630、REGAL99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、BLACK PEARLS480、PEARLS130等

【0041】コロニヤンカーボン社製：RAVEN11、RAVEN15、RAVEN30、RAVEN35、RAVEN40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040等

上記のカーボンブラックは、単独で使うことができるが、他の黒色の無機、有機顔料と併用しても良い。他の黒色顔料は、カーボンブラックより遮光性が低いので自ずと混合比率は制限される。他の黒色顔料の例としては、チタンブラック、アニリンブラック、酸化鉄系黒色顔料、及び、赤色、緑色、青色等の混合疑似黒色顔料などである。

【0042】疑似黒色顔料を構成する染顔料としては、ピクトリアビュアブルー(42595)、オーラミンO(41000)、カチロンブリリアントフラビン(ベシク13)、ローダミン6GCP(45160)、ローダミンB(45170)、サフラニンOK70:100(50240)、エリオグラウシンX(42080)、No. 120/リオノールイエロー(21090)、リオノールイエローGRO(21090)、シムラーファーストイエロー8GF(21105)、ベンジンイエロー4T-564D(21095)、シムラーファーストレッド4015(12355)、リオノールレッド7B4401(15850)、ファーストゲンブルーTGR-L(74160)、リオノールブルーSM(26150)、リオノールブルーES(ピグメントブルー15:6)、リオノーゲンレッドGD(ピグメントレッド168)、リオノールグリーン2YS(ピグメントグリーン36)等が挙げられる(なお、上記の()内の数字は、カラーインデックス(C. I.)を意味する)。他の顔料についてC. I. ナンバーにて示すと、例えば、C. I. 黄色顔料20, 24, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 147, 148, 153, 154, 166、C. I. オレンジ顔料36, 43, 51, 55, 59, 61、C. I. 赤色顔料9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 24

0、C. 1. バイオレット顔料19、23、29、30、37、40、50、C. 1. 青色顔料15、15:1、15:4、22、60、64、C. 1. 緑色顔料7、C. 1. ブラウン顔料23、25、26等を挙げることができる。

【0043】本発明のカラーフィルタ用黒色光重合性組成物の各構成要素の含有量は、溶剤を除く固形分全量に対して(a)バインダ樹脂の配合量は、5~40重量%とするのが好ましく、(b)エチレン性化合物の配合量は、5~40重量%とするのが好ましく、(c)光重合開始剤系の配合量は0.1~20重量%、特に0.5~15重量%、とりわけ1~10重量%とするのが好ましい。また、多官能チオール化合物の含有量は上記のとおりであるが、他の化合物を併用する場合、光重合開始剤系における含有量割合は、多官能チオール化合物が0.01~5重量%の範囲、特に0.1~4重量%が好ましく、ビイミダゾール化合物、チタノセン化合物、トリアジン化合物及びオキサジアゾール化合物から選ばれ得る少なくとも1種の化合物が合計で0.01~5重量%、更にアミノ基含有増感色素を含む場合これを0.01~5重量%の範囲とするのが好ましい。

【0044】色材料としての黒色顔料の配合量は、光重合性組成物中の全固形分に対して20~80重量%、特に30~70重量%の範囲とするのが好ましい。また、特に黒色顔料としてカーボンブラックを用いるときは、膜厚1 μ mにおける遮光率が3.0、さらには3.5以上の高遮光率のブラックマトリクス形成させるために前記カーボンブラックの配合量は、光重合性組成物中の全固形分に対して30~90重量%、特に40~80重量%の範囲とするのが好ましい。黒色顔料、カーボンブラックを組成物中に配合するとき本発明の目的を損なわない範囲で種々の分散剤、分散助剤を用いることができる。

【0045】なお、本発明において、溶剤としては前述の各成分を溶解・分散させるものであり、具体的にはメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下「PGMAc」と略記する。）、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、トルエン、クロロホルム、ジクロロメタン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0046】本発明の光重合性組成物は、これらの溶剤を用いて、固形分濃度が5~50重量%、好ましくは10~40重量%の範囲となるように調液される。尚、本発明の光重合性組成物を用いてカラーフィルタの画素を形成する場合には、非常に高感度であるため、ポリビニルアルコール等の酸素遮断層を設けることなしに露

光、現像して画像を形成することが可能である。即ち、本発明の光重合性組成物は酸素存在下においても、重合阻害を受けることなく、超高圧水銀灯による露光量が200mj/cm²以下で画像形成可能である特徴を有する。

【0047】次に本発明のカラーフィルタ用黒色光重合性組成物の製造方法について説明する。本発明においては、先ず、顔料（カーボンブラックなど）分散液を製造する。顔料を有機溶剤中に分散させるが、この時に分散を容易に進めるため及び／又は分散液を安定させるため、バインダ樹脂を共存させて分散させる、また、目的を損なわない範囲で種々の分散剤、分散助剤を用いることができる。分散させる方法としては、ペイントコンディショナー、サンドグラインダー、ボールミル、ローミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を用いることができる。ペイントコンディショナー、サンドグラインダーにて分散させるときは、0.1から数ミリ径のガラスビーズ又はジルコニアビーズを用いて分散させる。分散させる条件は、通常、温度は0℃から100℃であり、好ましくは、室温から60℃である。分散時間は、用いるカーボン、バインダ樹脂によって変化するが、10分から50時間、好ましくは、20分から20時間である。

【0048】続いて、顔料（カーボンブラックなど）と溶剤、あるいは、顔料、溶剤とバインダ樹脂及び／又は分散剤、分散助剤からなる黒色顔料分散液に、(a)バインダ樹脂、(b)エチレン性化合物、(c)光重合開始剤系、及び(d)溶剤を加え、さらに目的に応じて種々の添加剤（レベリング剤、光安定剤等）を加えレジスト組成物を製造する。

【0049】次に、本発明のカラーフィルタ用黒色光重合性組成物を用いたカラーフィルタの製造方法について説明する。まず、透明基板上に、本発明の遮光膜用光重合性組成物をスピナー、ワイヤーバー、フローコーター、ダイコーター、ロールコーター、スプレー等の塗布装置により塗布して乾燥した後、該試料の上にフォトマスクを置き、該フォトマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化或いは光硬化により遮光用ブラックマトリクス画像を形成させ、さらにこの操作をRGB3色について各々繰り返し、透明基板上に膜厚が0.5~3 μ mのカラーフィルタ画像を形成させる。

【0050】ここで用いる透明基板は、カラーフィルタ用の透明基板であり、その材質は特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルやポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン等、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性プラスチックシート、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂等の熱硬化性プラスチックシート、或いは各種ガラス板等を挙げることができる。特に、耐熱性の点から

ガラス板、耐熱性プラスチックが好ましく用いられる。このような透明基板には、表面の接着性等の物性を改良するために、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤やウレタンポリマー等の各種ポリマーの薄膜処理等を行うのが好ましい。

【0051】なお、透明基板の板厚は、0.05～10mm、特に0.1～7mmの範囲であることが好ましい。また、各種ポリマーの薄膜処理を行う場合には、その膜厚は0.01～10 μ m、特に0.05～5 μ mの範囲であることが好ましい。尚、乾燥後のブラックマトリクス膜の膜厚は、0.1～2 μ m、好ましくは0.3～1.5 μ m、更に好ましくは0.5～1 μ mの範囲とするのが好ましく、又、膜厚1 μ mでの光線遮光率が30以上であるのが好ましい。また、透明基板の大きさは特に限定されるものではないが、通常の場合、透明基板としては数～数十cm×数～数十cm程度の透明基板が使用される。また、露光に用いる光源は、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。この場合に特定の照射光の波長のみを使用する場合には適宜、光学フィルターを利用すれば良い。

【0052】現像処理は、アルカリ現像液を使用するのが好ましい。例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ剤、或いはジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化テトラアルキルアンモニウム塩等の有機アルカリ剤を含有し、必要に応じ、画質向上、現像時間の短縮等の目的で界面活性剤、水溶性の有機溶剤、水酸基又はカルボン酸基を有す

る低分子化合物等を含有させた水溶液を用いる。

【0053】現像液の界面活性剤としては、ナフタレンスルホン酸ナトリウム基、ベンゼンスルホン酸ナトリウム基を有するアニオン性界面活性剤、ポリアルキレンオキシ基を有するノニオン性界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム基を有するカチオン性界面活性剤等を挙げることができ、また、水溶性の有機溶剤としては、エタノール、プロピオンアルコール、ブタノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等を挙げることができる。

【0054】また水酸基又はカルボキシ基を有する低分子化合物としては、1-ナフトール、2-ナフトール、ピロガロール、安息香酸、コハク酸、グルタル酸等を挙げることができる。現像処理は、通常、15～40℃、好ましくは20～30℃の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法により行われる。現像処理後、諸物性を安定化させるため目的で硬化処理を行うことができる。硬化処理としては、加熱による処理、紫外線による処理等がある。

【0055】

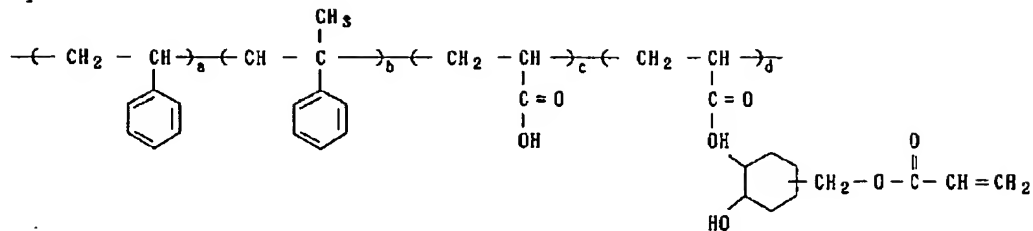
【実施例】以下実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。本発明を説明するのに用いた物質及び略号を下記に示す。

【0056】

【表1】

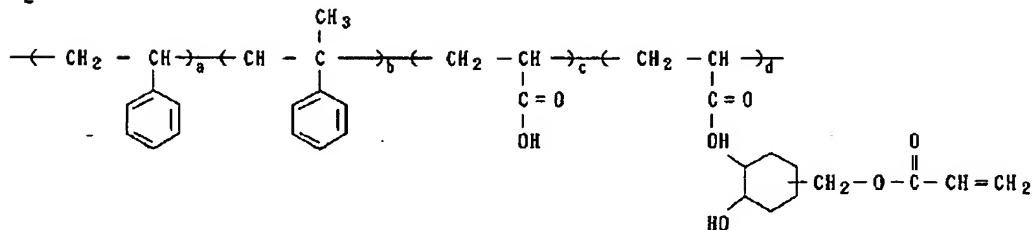
表-1 バインダ樹脂

P-1



(a : b : c : d = 32:32:20:16 (mol%)) Mw = 12000)

P-2



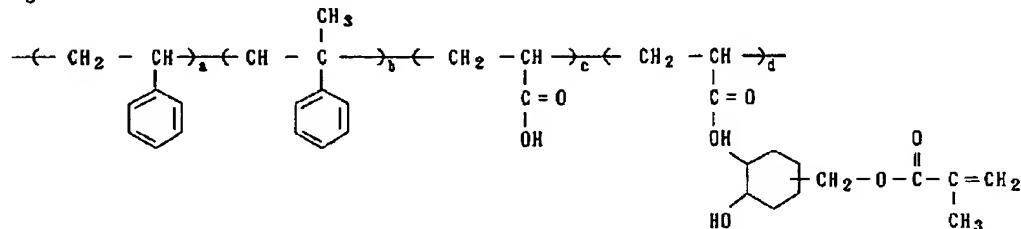
(a : b : c : d = 32:32:25:11 (mol%)) Mw = 20000)

【0057】

【表2】

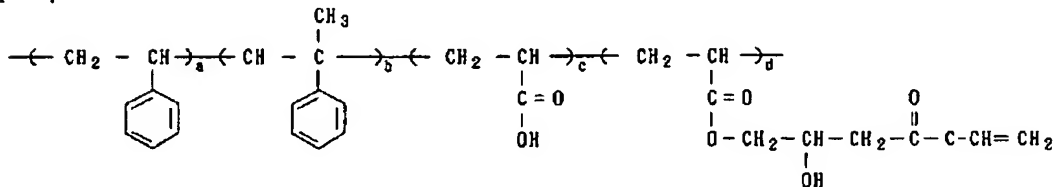
表-1 バインダ樹脂 (つづき)

P-3



(a : b : c : d = 32:32:20:16 (mol%)) Mw = 12000)

P-4

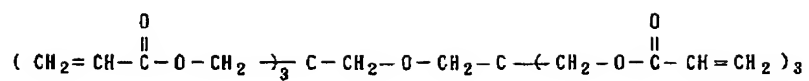


(a : b : c : d = 32:32:20:16 (mol%)) Mw = 12000)

【0058】

【表3】

M - 1


$$\left(\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \right)_3 \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$$
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$$

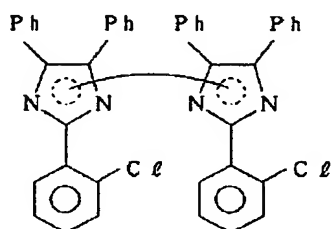
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$$

【0060】

【表 5】

表-3 光重合開始剤系

R - 1 :



R - 2 :

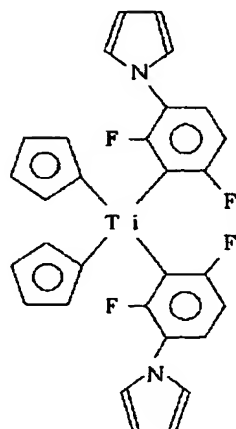
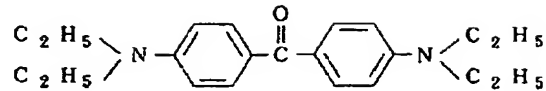
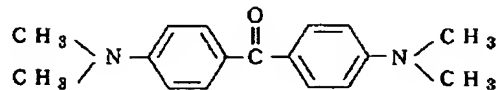


表-3 光重合剤系(つづき)

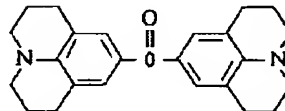
Y-1



Y-2



Y-3

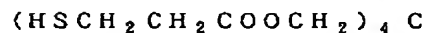


【0061】

【表6】

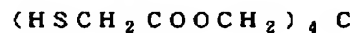
T-1

ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート (PETP)



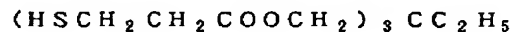
T-2

ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコート (PETG)



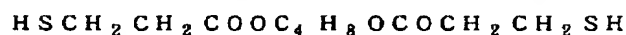
T-3

トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート (TMTP)



T-4

ブタンジオールビスチオプロピオネート (BDTP)



【0062】参考例1、2 「カーボンブラック分散
黒色インキの製造」

表-4に示すカーボンブラック三菱化学製MA-220
(G-1) 2.6gと表-1に示すバインダ樹脂P-1
1.4g及びプロピレングリコールモノメチルエー
テルアセテート6.0gを混合し、該混合物を重量で3.
5倍量の0.5mm径ジルコニアビーズの入ったペイン
トシェーカーに入れ、10時間分散を行いカーボンブラ
ック分散黒色インキを製造した(参考例1)。同様にバ
インダ樹脂をP-2に変更し、カーボンブラック分散黒
色インキを製造した(参考例2)。

【0063】参考例3~9 「カーボンブラック分散黒
色インキの製造」

表-4に示すカーボンブラック(G-1)三菱化学製M
A-220(2.6g)と分散剤ビックケミー社製BY
K-161(2.6g)及びプロピレングリコールモノ
メチルエーテルアセテート9.5gを混合し、該混合物
を重量で3.5倍量の0.5mm径ジルコニアビーズの
入ったペイントシェーカーに入れ、10時間分散を行い
カーボンブラック分散黒色インキを製造した(参考例
3)。同様にカーボンブラックを(G-2)三菱化学製
MA-100(参考例4)、(G-3)三菱化学製#5

(参考例5)、(G-4)三菱化学製#50(参考例6)、(G-5)旭カーボン製旭サーマル(参考例7)、(G-6)デグサ社製:Special Black 350(参考例8)、(G-7)キャボット社製:REGAL 250R(参考例9)に変更しカーボンブラック分散黒色インキを製造した。

【0064】実施例1

参考例1で得られたカーボンブラック分散液に、エチレン性二重結合含有化合物としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(M-1)、光重合開始剤系として2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール(R-1)、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(Y-1)及びペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート(T-1)を下記表-5に示す割合で配合し、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え固形分濃度を25%になるように塗布液を調製した。

【0065】調製されたカーボンブラックを含有する塗布液を、ガラス基板に乾燥膜厚が0.9 μ mになるようにスピンコーターにより塗布し、乾燥温度70℃で3分間乾燥させた。次に、幅30 μ mで縦300 μ m、横100 μ mのピッチで繰り返すブラックマトリクス用ネガフォトマスクを用いて、3Kw超高压水銀灯により適性露光量(50mJ/cm²)で露光した後、0.01重量%の水酸化カリウムと0.05%のノニオン性界面活性剤(花王製エマルゲンA-60)を含有する水溶液よりなる現像液を用い、23℃、シャワー現像し、純水にて現像を停止させ、続いて水洗スプレーにてリンスし、ブラックマトリクスを形成させた。その後、該試料を200℃で10分間熱処理を行い熱硬化させた。現像液による表面荒れは観察されず、現像時の線幅安定性(現像ラチチュード)も15秒以上であり安定して現像できた。また、得られたブラックマトリクスはシャープなエッジ形状を有し、1 μ mから50 μ mまでのライン/スペースを持つフォトマスクを用いて同様に塗布、露光、現像を行ったところ画質も10 μ m以下の細線を再現できた。

【0066】比較例1

実施例1のチオール化合物をペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートから2-メルカプトベンゾチアゾール(2MBT)に変更した以外は、実施例1と同様に行ったところ、適正露光量は、3000mJ/cm²必要とし、画質も15 μ mを再現できなかった。また、現像ラチチュードは10秒以下であり、現像時の表面荒れが激しく、表面に白い斑点が多数観察された。

【0067】実施例2

参考例3で得られたカーボンブラック分散液に、エチレン性二重結合含有化合物としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(M-1)、光重合開始剤系として

2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール(R-1)、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(Y-1)及びペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート(T-1)、更にバインダ樹脂(P-1)を下記表-5に示す割合で配合し(但し、表中のバインダ樹脂の量はバインダー樹脂と分散剤の合計量で表す)、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え固形分濃度を25%になるように塗布液を調製した。その後の塗布、露光、現像は実施例1と同様に行った。現像液による表面荒れは観察されず、現像時の線幅安定性も15秒以上であり安定して現像できた。また、得られたブラックマトリクスはシャープなエッジ形状を有し、画質も10 μ m以下の細線を再現できた。結果を表6に示す。

【0068】実施例3~8

実施例2のカーボンブラック分散黒色インキを参考例4~9で製造したインキを用いた以外は実施例2と同様に行った。現像液による表面荒れは観察されず、現像時の線幅安定性も15秒以上であり安定して現像できた。また、得られたブラックマトリクスはシャープなエッジ形状を有し、画質も10 μ m以下の細線を再現できた。実施例及び比較例の組成物の各成分の割合及び評価結果を以下の表-5に示す。尚、表中の重量%は全固形分に対する割合を示す。尚、顔料濃度、透過濃度適性露光量及び画質は次の意味又は評価方法を示す。

【0069】[顔料濃度] 各色材料含有光重合性塗布液の固形分中に含有されている各顔料の割合

顔料濃度=顔料の重量/全固形分重量

[透過濃度] マクベス濃度計TR-927を用いて、試料の透過濃度(ABS)を測定した。また、試料の感光層の膜厚をテンコール・インストルメント社製 α ステップにより測定し()内に記載した。

【0070】[適正露光量] ガラス基板上に色材料含有光重合性塗布液を塗布、乾燥させた後、ウグラテストチャートを試料上に置き、該チャートの上より各種露光量を変化させながら3Kw超高压水銀灯により露光した後、現像処理を施し、得られたウグラテストチャート画像中の細線画像の最も細いポジとネガの線幅が同じになる時の露光量。

[画質] 前記と同様の方法により、ガラス基板上に色材料含有光重合性塗布液を塗布、乾燥させた後、ウグラテストチャートを用いて適正露光量で露光し、標準現像液を用いて現像処理を行い着色画像を形成させた。該着色画像の中の細線画像を400倍の顕微鏡で観察し、再現されている最も細い細線の線幅より、画質を下記基準で評価した。細い細線が再現されているほど良好な画質を示している。

A: 10 μ m以下の線幅の細線が再現されている。

B: 10~15 μ mの線幅の細線が再現されている。

C: 15~25 μm の線幅の細線が再現されている。

【0071】

D: 25 μm 以上の線幅の細線が再現されている。

【表7】

表-4 色材料 カーボンブラック

No	品 名		粒径 nm	比表面積 m^2/g	吸油量 $\text{cc}/100\text{g}$	pH
G-1	MA-220	三菱化学製	55	31	91	3.0
G-2	MA-100	三菱化学製	22	134	100	3.5
G-3	#5	三菱化学製	85	25	71	8.0
G-4	#50	三菱化学製	28	103	65	6.0
G-5	旭サーマル	旭カーボン社製	80	24	28	-
G-6	Special Black 350	デグサ社製	31	85	45	3.5
G-7	REGAL250 R	キャボット社製	34	55	48	8.5

【0072】

【表8】

表 - 5

	バインダ 樹脂	エチレン性 化合物	光重合開始剤系			顔料 (濃度)	透過膜度 (膜厚 μm)	適正 露光量	面質
実施例 1	P-1 20重量%	M-1 14重量%	R-1 1.9重量%	Y-1 1.4重量%	T-1 1.7重量%	G-1 52重量%	3.3 (0.9)	50 mj/cm^2	A
比較例 1	P-1 20重量%	M-1 14重量%	R-1 1.9重量%	Y-1 1.4重量%	2MBT 1.7重量%	G-1 52重量%	3.2 (0.9)	3000	C
実施例 2	P-1 (注)	M-1 14重量%	R-1 1.9重量%	Y-1 1.4重量%	T-1 1.7重量%	G-1	3.3 (0.9)	55	A
実施例 3	P-1 (注)	M-1 14重量%	R-1 1.9重量%	Y-1 1.4重量%	T-1 1.7重量%	G-2	3.7 (0.9)	50	A
実施例 4	P-1 (注)	M-1 14重量%	R-1 1.9重量%	Y-1 1.4重量%	T-1 1.7重量%	G-3	3.3 (0.9)	50	A

【0073】

【表9】

表 - 5 (つづき)

	バインダ 樹脂	エチレン性 化合物	光重合開始剤系			顔料 (濃度)	透過濃度 (膜厚 μm)	適正 露光量	画質
実施例 5	P-1 (注)	M-1 14重量%	R-1 1.9重量%	Y-1 1.4重量%	T-1 1.7重量%	G-4	3.5 (0.9)	55	A
実施例 6	P-1 (注)	M-1 14重量%	R-1 1.9重量%	Y-1 1.4重量%	T-3 1.7重量%	G-5	3.2 (0.9)	60	A
実施例 7	P-1 (注)	M-1 14重量%	R-1 1.9重量%	Y-1 1.4重量%	MBO 1.7重量%	G-6	3.4 (0.9)	50	A
実施例 8	P-1 (注)	M-1 14重量%	R-1 1.9重量%	Y-1 1.4重量%	T-4 1.7重量%	G-7	3.5 (0.9)	55	A

(注) バインダ樹脂、分散樹脂を合計し29重量%

【0074】実施例9～11

実施例1のチオール化合物をペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートからペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート(T-2)、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート(T-3)、ブタンジオールチオプロピオネート(T-4)に変更した以外は、実施例1と同様に行ったところ、適正露光量は、それぞれ $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。画質も $10\mu\text{m}$ 以下を再現でき、また、現像時の表面荒れも観察されなかった。

【0075】比較例2～3

実施例1のチオール化合物をペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートから2-メルカプトベンゾオキサゾール(比較例2)、メルカプトプロピオン酸トリデシル(比較例3)に変更した以外は、実施例1と同様に行ったところ、適正露光量は、それぞれ $4500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $2500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 必要とし、画質も $15\mu\text{m}$ を再現できなかった。また、現像時の表面荒れが激しく、表面に白い斑点が多数観察された。

【0076】実施例12

実施例1の2, 2'-ビス(6-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール(R-1)をジシクロペンタジエニル-Ti-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピロール-1-イル)-フェニル-1-イル(R-2)に変更した以外は、実施例1と同様に行ったところ、適正露光量は $55\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。画質も $10\mu\text{m}$ 以下を再現でき、また、現像時の表面荒れも観察されなかった。

【0077】実施例13～14

実施例1の4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(Y-1)を4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(Y-2)又は前記構造式で示される化合物(Y-3)に変更した以外は、実施例1と同様に行

ったところ、適正露光量は、それぞれ $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $45\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。画質も $10\mu\text{m}$ 以下を再現でき、また、現像時の表面荒れも観察されなかった。

【0078】実施例15～17

実施例1のカーボンブラック分散黒色インキのバインダ樹脂をP-1からP-2、P-3又はP-4に変更した以外は、実施例1と同様に行ったところ、適正露光量は、それぞれ $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $55\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。画質も $10\mu\text{m}$ 以下を再現でき、また、現像時の表面荒れも観察されなかった。

【0079】実施例18～19

実施例1のエチレン性二重結合含有化合物ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(M-1)をペンタエリスリトールトリアクリレート(M-2)又はトリスヒドロキシエチルイソシヌレートトリアクリレート(M-3)に変更した以外は、実施例1と同様に行ったところ、適正露光量は、それぞれ $55\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。画質も $10\mu\text{m}$ 以下を再現でき、また、現像時の表面荒れも観察されなかった。

【0080】実施例20～21

ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート(T-1)の添加量を1.0重量%(実施例20)又は3.0重量%(実施例21)に変更し、実施例1と同様に行った(但し全固形分量はバインダ樹脂にて調整した)。適正露光量は、それぞれ $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり画質も $10\mu\text{m}$ 以下を再現できた。また、現像時の表面荒れも観察されず、表面は光沢をもっていた。

【0081】

【発明の効果】本発明によれば、顔料分散レジストの感度を大幅に向上させることができると共に、解像性、現像性に優れ、高精度で高遮光率のブラックマトリクスを

製造できる遮光膜用光重合性組成物を提供できる。また、得られた光重合性組成物は保存安定性にも優れる。特に、遮光率の高いブラックマトリクスを製造でき、よ

り高精細な色滲みのないカラーフィルターを提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

// C 0 8 F 2/50

C 0 8 F 2/50

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.